

## METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE

**Publication number:** JP2002205960

**Publication date:** 2002-07-23

**Inventor:** YOSHIDA OSAMU; OKADA HISANORI; YAMAMOTO  
TOSHIIHIDE; MURAKITA YOSHIYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

**- international:** *B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/113;  
C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;  
C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;  
C07C2/32; B01J31/22; C07C11/113*

**- European:**

**Application number:** JP20010001335 20010109

**Priority number(s):** JP20010001335 20010109

**Report a data error here**

### Abstract of JP2002205960

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for trimerizing ethylene, capable of effectively producing 1-hexene from the ethylene with high selectivity. **SOLUTION:** This method for trimerizing the ethylene comprises trimerizing the ethylene in the presence of hydrogen by using a catalyst formed by contacting a chromium complex with an alkylaluminoxane, wherein the chromium complex is expressed by the formula:  $ACrB_n$  (A is a neutral multidentate ligand having a tripod-shaped structure; Cr is a chromium atom; B is one or more kinds selected from the group consisting of H, a halogen, a straight chain alkyl or a branched chain alkyl; and (n) is 1-3) in which the chromium atom is coordinated with the neutral multidentate ligand having the tripod-shaped structure. Further, another catalyst formed by contacting the chromium complex with the alkylaluminoxane together with a metal alkyl compound or the other catalyst formed by contacting the chromium complex with a compound having two or more hydroxy groups is used in the method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-205960

(P2002-205960A)

(43) 公開日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テコト <sup>7</sup> (参考)
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 11/113		C 0 7 C 11/113	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-1335(P2001-1335)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 000033300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

(72) 発明者 西田 久則

三重県四日市市垂坂町388-1

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3-4-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、 $ACrB_n$  (式中、nは1~3の整数である、

Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル金属化合物、あるいは当該クロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物からなる触媒を用いてエチレンを3量化する。

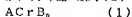
【特許請求の範囲】

【請求項1】水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンを接触させてなるエチレンの三量化触媒を用いて、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項2】水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル金属化合物を接触させてなるエチレンの三量化触媒を用いて、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項3】水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、下記一般式(1)



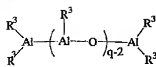
(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物を接触させてなるエチレンの三量化触媒を用いて、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項4】アルキルアルミノキサンが、下式(2)および/または(3)

【化1】



【化2】

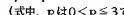


(2)

(3)

(ここで、R<sup>3</sup>は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、qは2～60の整数である。)で表される請求項1または2に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項5】アルキル金属化合物が、下記一般式(4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、鉛またはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載のエチレンの三量化方法。

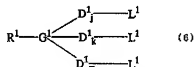
【請求項6】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物が、炭素数1～20個の炭化水素基と2個以上のヒドロキシ基を有するジオールあるいはポリオール、または下式一般式(5)



(式中、M'は周期律表の2族～10族の元素で、nはM'の酸化数に等しい。)で示される化合物であることを特徴とする請求項3に記載のエチレンの三量化方法。

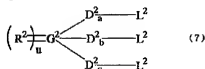
【請求項7】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(6)

【化3】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素またはリン、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルキル基あるいはアリール基を有するシルル基を表す。)または下記一般式(7)

【化4】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は

遷移原子またはリン原子、R<sup>4</sup>は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1～6に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項8】三脚型構造を有する中性の多座配位子が  $\text{facial}$  に配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1～7に記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドおよびドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ヒオール含有化合物、金属アルキル化合物およびハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物および酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチビンの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の塩素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリス (ピラゾリル) ポレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点があった。特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるヒオール含有化合物は、空気に對して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後は着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物 (即ちマレイミド) を用いる必要がある。

マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0005】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、実験データの再現性が乏しい。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題がある。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、ポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点がある。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンあるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル金属化合物あるいは当該クロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物を接触させてエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、その三量化触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0009】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式 (1)

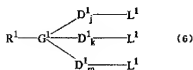


(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体が用いられる。

【0010】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式 (6)

【0011】

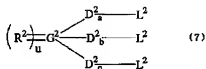
【化5】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素またはリン、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルキル基あるいはアリール基を有するシリル基を表す。) または下記一般式(7)

【0012】

【化6】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素原子またはリン原子、R<sup>2</sup>は炭素原子またはイオウ原子を表す。) で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0013】上記一般式(6)および(7)において、D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0014】一般式(6)および(7)において、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基類、ジフェ

ニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0015】一般式(6)におけるR<sup>1</sup>は特に限定されるものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類、またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基類が挙げられる。

【0016】上記一般式(6)および(7)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1,1,1-トリリス(メトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(メトキシメチル)プロパン、1,1,1-トリリス(メトキシメチル)ブタン、1,1,1-トリリス(エトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(プロポキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ブトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1,1,1-トリリス(メチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ブチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1,1,1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1,1,1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0017】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフルルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1,1,1-トリトリルエタン、トリフルルアミン、トリフ

リルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含  
 酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イ  
 オウ三座配位子類、トリ(1-ビラゾリル)メチルメタ  
 ン、トリ(1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-  
 ジメチル-1-ビラゾリル)メチルメタン、トリス  
 (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス  
 (3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス  
 (3, 4, 5-トリエチル-1-ビラゾリル)メタン、  
 トリス(3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル)メ  
 タン、トリス(3, 5-ジメチル-4-エチル-1-ビ  
 ラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-イ  
 ソプロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-  
 ジメチル-4-n-プロピル-1-ビラゾリル)メタ  
 ン、トリス(3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビ  
 ラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-  
 tert-ブチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス  
 (3, 5-ジメチル-4-フェニル-1-ビラゾリル)  
 メタン、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)  
 (トリメチルシリル)メタン、トリス(3-メチル5-  
 フェニル-1-ビラゾリル)メチルシラン、トリス  
 (3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メチルシラン、  
 トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)フェニル  
 シラン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)  
 メチルシラン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾ  
 リル)ホスフィン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-  
 ビラゾリル)ホスフィン、トリス(3, 5-ジメチル-  
 1-ビラゾリル)ホスフィンオキシド、トリス(3, 5-  
 ジフェニル-1-ビラゾリル)メチルシラン、トリス  
 (3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビラゾリ  
 ル)メタン、トリス(3, 5-ジフルオロメチル-1-  
 ビラゾリル)メタン、トリス(3-メチル-1-ビラゾ  
 リル)メタン、トリス(3-メチル-1-ビラゾリル)  
 (トリメチルシリル)メタン、トリス(3-メチル-1-  
 ビラゾリル)メチルメタン、トリス(4-メチル-1-  
 ビラゾリル)メタン、トリス(5-メチル-1-ビラゾ  
 リル)メタン、トリス(3-イソプロピル-1-ビラ  
 ザリル)メタン、トリス(5-イソプロピル-1-ビラ  
 ザリル)メタン、トリス(3-イソプロピル-1-ビラ  
 ザリル)メチルメタン、トリス(3-フェニル-1-ビ  
 ラゾリル)メチルメタン、トリス(3-tert-ブチ  
 ル-1-ビラゾリル)メチルメタン、トリス(3, 5-  
 ジイソプロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-  
 メチル-5-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、ト  
 リス(3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル)メタ  
 ン、トリス(5-メチル-3-トリフルオロメチル-1-  
 ビラゾリル)メタン、トリス(5-メチル-3-フェ  
 ニル-1-ビラゾリル)メチルメタン、トリス(3, 5-  
 ジフェニル-1-ビラゾリル)メタン、1, 1, 1-  
 トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタン、  
 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリ

ル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-  
 1-ビラゾリル)ブタン、トリス(2-ビラジリル)メ  
 タン、トリス(6-メチル-2-ビラジリル)メタン、ト  
 リス(2-ビラジリル)アミン、トリス(2-ビラジリル)  
 ホスフィン、トリス(2-ビラジリル)ホスフィンオキシ  
 ド、トリス(2-ビラジリル)ヒドロキシメタン、トリス  
 (1-イミダゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が  
 挙げられる。

【0018】本発明において、上記一般式(1)のBで  
 用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではない  
 が、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨ  
 ウ素原子等が挙げられる。また、直鎖もしくは分岐状の  
 アルキル基としては特に限定されるものではないが、例  
 えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シ  
 クロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げ  
 られる。

【0019】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の  
 具体的な例としては特に限定されるものではないが、例  
 えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロ  
 ライド(III)、トリス(メトキシメチル)メタンク  
 ロム(ベンジル)ジクロライド(III)、1, 1, 1-  
 トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロラ  
 イド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)  
 エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-  
 トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリクロラ  
 イド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)  
 エタンクロムトリクロライド(III)、トリフリルメ  
 タンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-ト  
 リス(メチルチオメチル)エタンクロムトリクロラ  
 イド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチ  
 ル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス  
 (ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(II  
 I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾ  
 リル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス  
 (3-トリフルオロメチル-5-メチル-1-ビラゾ  
 リル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス  
 (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムト  
 リクロライド(III)、トリス(3, 5-ジトリフル  
 オロメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロ  
 ライド(III)、トリス(3, 4, 5-トリメチル-1-  
 ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(II  
 I)、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタ  
 ンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-イソ  
 プロピル-1-ビラゾリル)メチルメタンクロムトリクロ  
 ライド(III)、トリス(3-イソプロピル-1-ビ  
 ラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、ト  
 リス(3-tert-ブチル-1-ビラゾリル)メタンク  
 ロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメ  
 チル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ヒドリド)ジク  
 ロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-

ビラゾリル)メタクロム(ベンジル)ジクロライド(111)、トリス(3,5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタクロム(エチル)ジクロライド(111)、トリス(3,5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタクロムトリペンジル(111)、1,1,1-トリス(3-メチル-1-ビラゾリル)エタクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(4-メチル-1-ビラゾリル)エタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジソフプロビル-1-ビラゾリル)メタクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタクロムトリクロライド(111)、トリス(2-ビラジル)メタクロムトリクロライド(111)、トリス(6-メチル-2-ビラジル)メタクロムトリクロライド(111)、トリス(2-ビラジル)アミクロムトリクロライド(111)、トリス(1-イミダゾリル)メタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタクロムトリクロライド(111)、1,1,1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メチルシランクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メチルシランクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジフェニル-1-ビラゾリル)ホスフィンクロムトリクロライド(111)、トリス(3,5-ジフェニル-1-ビラゾリル)ホスフィンオキシクロムトリクロライド(111)、等が挙げられる。

【0020】これらのうち触媒活性の面から、一般式(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、複素環基を持つ空乏三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくはトリビラゾリルメタン類が用いられる。また、Bとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体としては、トリスビラゾリルメタン類が配位したクロムトリクロライド(111)等が用いられる。

【0021】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法【例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986)等】により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化クロム(111)、塩化クロム(11)、

臭化クロム(111)、臭化クロム(11)、ヨウ化クロム(111)、ヨウ化クロム(11)、フッ化クロム(111)、フッ化クロム(11)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(111)、トリス(1,4-ジオキサン)クロムトリクロライド(111)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(111)、トリス(ピリジン)クロムトリクロライド(111)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(111)等が挙げられる。

【0022】前記の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0023】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20〜200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分〜48時間、好ましくは5分〜24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0024】さらに別途合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキルアルミノキサンや金属ヒドリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を合成してもよい。

【0025】多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留め、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

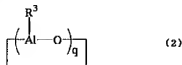
【0026】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生成が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子が

facialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(養華房)】。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

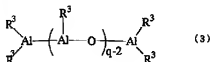
【0027】本発明において使用されるアルキルアルミノキサンは特に限定されるものではないが、下記一般式(2)および/または(3)

【0028】

【化7】



【化8】



(ここで、R<sup>2</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1〜20の炭化水素基であり、qは2〜60の整数である。)で表される。アルミニウムと炭素の結合を有するアルミニウムオキシ化合物である。一般式(2)および(3)において、R<sup>2</sup>は各々同一でも異なってもよい。R<sup>2</sup>は、例えば、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などで表すことができる炭素数1〜20の炭化水素基である。また、qは2〜60の整数である。用いられるアルキルアルミノキサンの使用量は、クロム錯体1モルに対してアルミニウムが0.1〜10000当量であり、好ましくは0.5〜8000当量、より好ましくは1〜5000当量である。

【0029】本発明において使用されるアルキル金属化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であっても、しかもp+qは1〜3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1〜10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0030】上記一般式(4)において、炭素数1〜1

0のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基またはフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素等が挙げられる。

【0031】なお、上記一般式(4)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、AlR<sub>1.6</sub>X<sub>1.6</sub>となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にAl<sub>1.5</sub>R<sub>9</sub>X<sub>9</sub>のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0032】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-n-オクチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。用いられるアルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1〜10000当量であり、好ましくは3〜3000当量、より好ましくは5〜2000当量である。

【0033】本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ

基を有する化合物は、炭素数1～20個の炭化水素基と2個以上のヒドロキシ基を有するジオールあるいはポリオールであり、特に限定されるものではないが具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオール、エイコサジオール、ブタントリオール、ペンタントリオール、オクタデカンペンタオール等があげられる。更に、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物として、下式一般式(5)

$M^*(OH)_n$  (5)

(式中、 $M^*$ は周期律表の2族～10族の元素で、 $n$ は $M^*$ の酸化数に等しい。)も用いることができ、特に限定されるものではないが具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄等があげられる。本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ基を有する化合物は、クロム錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは0.5～50000当量、より好ましくは1～10000当量である。

【0034】本発明において、エチレンの三量触媒は、クロム錯体とアルキルアルミニウム錯体、あるいはクロム錯体とアルキルアルミニウム錯体とアルキル金属化合物、あるいはクロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物からなる触媒に、水素の存在下または水素とエチレンの共存下、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下にこれら原料を接触させると触媒の活性が向上するため好ましい。

【0035】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1あたり0.001マイクログラム～100ミリモル、好ましくは0.01マイクログラム～10ミリモルの濃度で使用される。0.001マイクログラムより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆に100ミリモルより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類および塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、2種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて溶剤を希釈しても差し支

ない。

【0036】また、クロム錯体とアルキルアルミニウム錯体、あるいはクロム錯体とアルキルアルミニウム錯体とアルキル金属化合物、あるいはクロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物を接触させる際の温度は-100～250℃、好ましくは0～200℃である。接触時間は特に制限されず、1分～24時間、好ましくは2分～2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。接触方法は特に制限されないが、例えば、水素下あるいは水素とエチレンの共存下で、三量触媒を調製した後に水素とエチレンの共存下で三量化反応を開始する方法、またはその三量触媒とエチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。なお、これらの混合順序は特に制限されない。また、水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で、クロム錯体とアルキルアルミニウム錯体、あるいはクロム錯体とアルキルアルミニウム錯体とアルキル金属化合物、あるいはクロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物を接触させて触媒を調製する際の反応容器中のエチレン分圧は0.00001～100000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.1～30000kg/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは1～20000kg/cm<sup>2</sup>の範囲であり、更に水素分圧は、0.00001～10000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.00001～30000kg/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは0.00001～50000kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0037】本発明のエチレンの三量化反応は、水素の存在下あるいは水素とエチレンの共存下で前記のクロム錯体とアルキルアルミニウム錯体あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミニウム錯体とアルキル金属化合物あるいは当該クロム錯体と2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル金属化合物と接触させてエチレンの三量触媒と、エチレンあるいはエチレンと水素の混合ガスを接触させることにより行うことができる。本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～500℃であるが、好ましくは0～300℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気あるいはエチレンと水素が共存した雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01～30000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.1～20000kg/cm<sup>2</sup>である。なおエチレンと水素の分圧比は任意に選ぶことができる。反応時間は、5秒～6時間である。また、エチレンと水素は、前記の触媒調製時の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。エチレンと水素は、反応に不活性なガスとして例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望まし

い、また、エチレンと水素は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0038】本発明におけるエチレンの三量化反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した微細クロム触媒は公知の脱炭処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0039】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジオール法で測定した。

【0041】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度280℃、検出器温度280℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.2μl注入した後、カラムの温度を40℃から250℃まで昇温することにより行った。

【0042】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度300℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.4μl注入した後、カラムの温度を50℃から300℃まで昇温することにより行った。

【0043】気体中に含まれる生成物は、クロムパック製 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KClのカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度200℃、検出器温度200℃およびカラム温度120℃に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を0.2ml注入することにより行った。

【0044】参考例1

内容積100mlのシュレンク管に、J. Am. Che

m. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン 126mg、トリス(テトラヒドロフラン)クロマトリクロライド(1I) 143mg、テトラヒドロフラン20mlを加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロマトリクロライド(1II)を得た(IR(ヌジオール): 1565cm<sup>-1</sup>)。以下、この錯体を錯体Aと称する。

【0045】比較例1

温度計および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1で合成した錯体Aを1.4mgと乾燥したトルエン60mlを入れ、混合攪拌した。攪拌速度を1000rpmに調整後、0.334mol/lのトリ-n-オクチルアルミニウム/トルエン溶液3.2mlを導入して、30分後反応容器を80℃に加熱し、反応容器内の圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するようにエチレンガスを導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0046】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

【0047】実施例1～3

温度計および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に、その後、参考例1で合成した錯体Aを1.4mg、乾燥したトルエン60ml、さらに表1に示した所定量のメチルアルミニオキサン/トルエン溶液、あるいはメチルアルミニオキサン/トルエン溶液とトリ-n-オクチルアルミニウム/トルエン溶液、更にあるいは水酸化アルミニウムとトリ-n-オクチルアルミニウム/トルエン溶液を窒素を用いて常圧付近で圧入した。更に反応容器内で水素(2Kg/cm<sup>2</sup>)とエチレン(28Kg/cm<sup>2</sup>)を導入し30分攪拌後、反応器内を常圧に戻した。

【0048】次いで反応容器を80℃に加熱しながら、攪拌速度を1000rpmに調整後、エチレン分圧を40kg/cm<sup>2</sup>にしてエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するようにエチレンを導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0049】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA08 AA09 BA27B  
BC58B BE01B BE13B BE46B  
CB47 DA02 FB08  
4H006 AA02 AC21 BA09 BA14 BA44  
BA47 BC13 BE20  
4H039 CA19 CL19